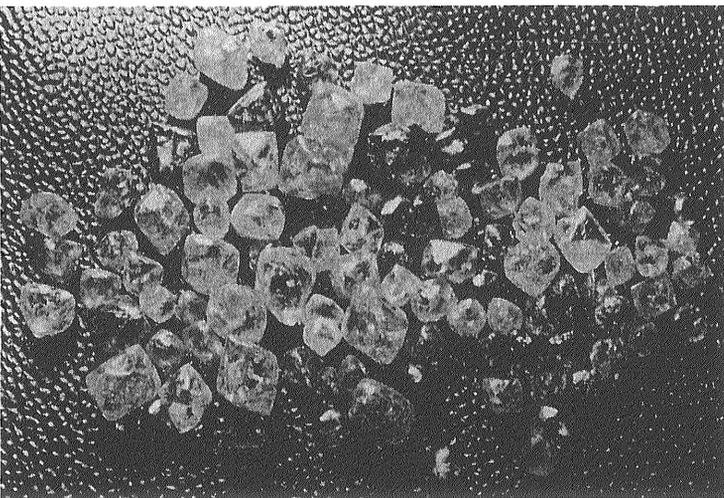


結晶というと 私たちの日常の生活とはほとんど縁のない存在のように思いがちである。“結晶”ということば自身 冷く堅い語感をもっており なんとなくとりつきにくいひびきを与える。もっとも“愛の結晶”とか“汗の結晶”という ひどく人間くさい意味にも 結晶ということばがつかわれているのであるから 結晶もまんざら捨てたものではない。

こうした意味だけではなく ちょっと注意して身のまわりにあるものをみまわると 私たちの身近ないたるところに結晶がころがっている。夢をよび プームをまきおこしている宝石。ダイヤモンドをはじめとして ルビー サファイヤ エメラルド アレキサンドライト キヤツ・アイ etc. etc. これらの宝石といわれるものほとんどすべてが結晶である。食卓にあるさらさらとした食卓塩 料理の味をます化学調味料 コーヒーに入れるグラニュー糖から 梅酒につかう氷砂糖まですべてが 結晶そのままを使っているのである。雪が美しい六角形の結晶であることは 小学生でも知っているよう。

また テレビ・ラジオにはじまって各種の電気器具につかわれているトランジスターの材料であるシリコン ゲルマニウムなど いずれも単結晶である。電子計算



ダイヤモンドの結晶

# 結晶成長のなぞを追う

①

砂川 一郎

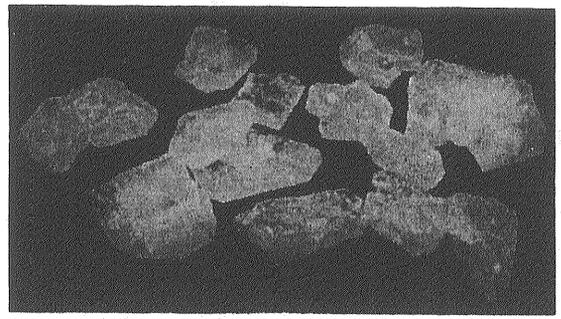
機に無数につかわれている各種の半導体類も みな結晶を使っている。かつて 真空管が果たしていた役割りを 今では結晶がうけもっているのである。弱電工業の著しい発展は 一にかかって 結晶の性質を研究し それを徹底的に利用することによってなしとげられたのだといっても過言ではあるまい。

これらの 目にみえる結晶のほかにも 目にみえない微細な結晶もまた われわれの身近な生活の周辺に無数にころがっている。ナイフやフォーク ほう丁やかみそり なべかまなどの金属製品は すべてこまかい結晶の集まりでできているし 壁をつくっている粘土は 電子顕微鏡でなければみえないような極微の結晶のあつまりである。化粧品や歯みがき粉の中にも 粘土鉱物の結晶が入っているし 多くの薬品が有機化合物の結晶でできている。このように ほんのすこし注意して身のまわりをみまわしてみるだけで われわれの生活のいたるところに結晶がころがっており 密接な関係をもっていることに気がつく。それにもかかわらず 結晶という と いかにも縁遠い存在のような気がするし “結晶学を研究”している人間は なんとなく人生には直接縁のない于遠な学問をしている人種のような印象がもたれているから不思議である。

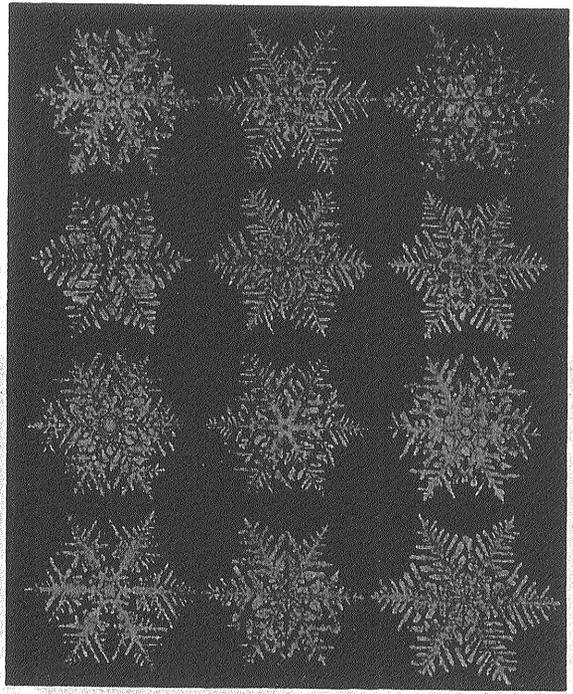
ましてや これからとりあげる“結晶成長のなぞを追う”などというテーマは 実生活とおよそ縁のないテーマで 表題をみただけでも読む気がしなくなると思われ

方も多いであろう。第1 無機物である結晶が成長するとは何ごとか。動物や植物が成長するというのなら話はわかるが結晶が成長するなんて聞いたこともないと思われる方も多かろう。実際 友だちに私の専門を聞かれたとき 「結晶成長の研究をしている」と答えると たいいていの人にげんな顔をされる。そして“結晶って 本当に成長するのですか”という問が返ってくるのが普通である。このときその人の頭の中に浮かんでいる像は たぶん 水晶や黄鉄鉱のような博物館に飾られている美しい結晶

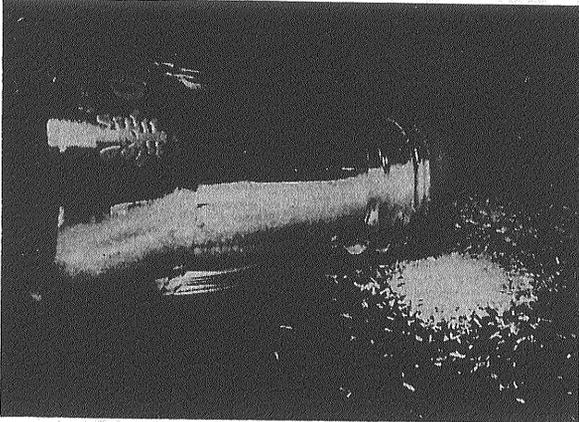
が 今でもむくむくと太って行きつつあるというイメージであろう。 成長というそういうイメージがわいてくるのは当然で私はある大学の先生から次のような思いつ話を聞いたことがある。 その先生は子供の頃から鉱物が好きで 美しい結晶を集めていたが それらの結晶を大きくしたいと思って 土の中に埋めておいた。 結晶が段々成長してゆくだろうと期待していたわけである。 もちろん 何年土の中に埋めておいても大きくなるわけではない。 こういう意味では たしかに結晶は成長しない。 しかし 現実に私たちの目の前にある結晶。 ある大きさをもっている結晶が その出発点から 一度に現在の大きさのものとして生まれてきたのでないことは誰にでも容易に想像がつこう。 最初は 目にみえない極微の核がつくられ その核を出発点として 原子や分子がつみ重なり段々と大きく育って来たのである。 卵子和精子の結合によって人間のエンブリーが形成され 母親の胎内で段々と育ち 月が満ちての誕生 幼児期 少年期 青年期をへて成人と育っていく人間の成長と全



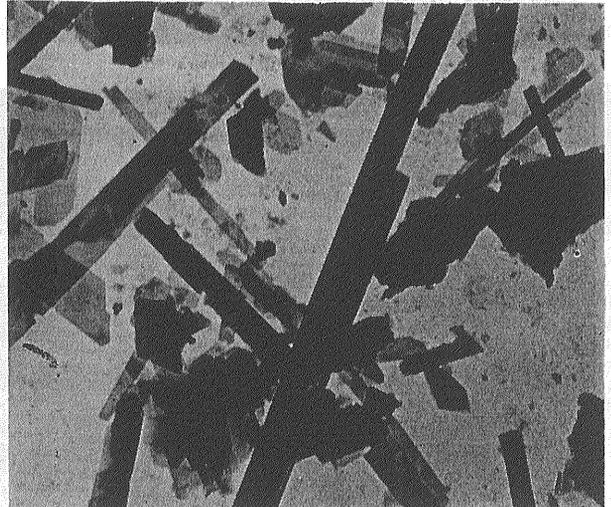
氷砂糖も結晶である



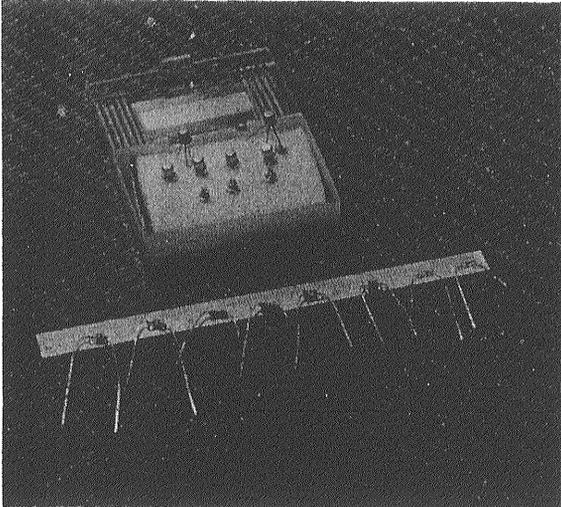
美しい雪の結晶



化学調味料も結晶である



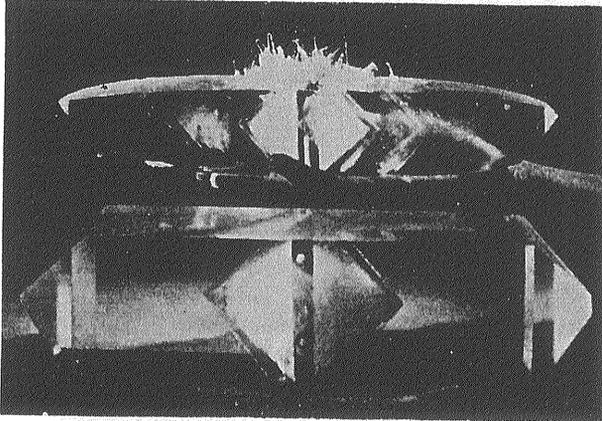
粘土もまた結晶である



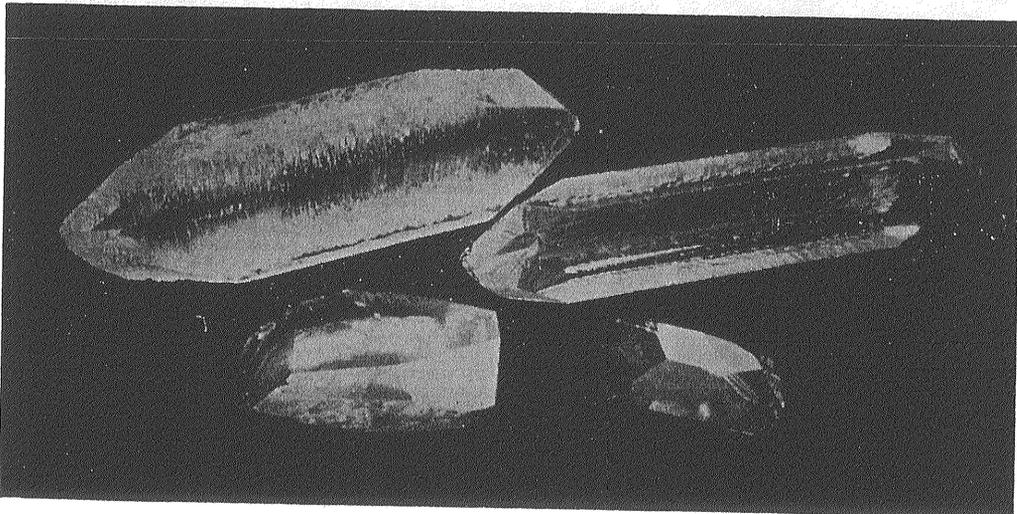
トランジスターの材料も結晶が使われる

く同じように 結晶もまた核の形成からはじまって 極微なものから 今 目の前にみられるような大きな結晶へと成長してきたのである。ただ異なるところは 生物の成長は細胞分裂といういわば内因的なものによって行なわれるのに対して 結晶の成長は 外からの物質の供給という いわば外因的なものによって行なわれる点である。その他の点は両者共通であると考えても 大きな間違いはない。生物に生成 発展 消滅のプロセスがあるように結晶にもそのプロセスがみとめられる。生物に種属の違いがあるように 結晶にも その種類の違いに応じた外形の違いや 大きさの違いがみとめられる。

今 ころろみに 塩を温水に溶かしその過飽和溶液をつかってビーカーの中に入れ そのまま机上に1月でも2月でも放置してみよう。しばらく時がたつと ビーカーの中に 無色透明の美しいさいころ状の結晶ができているのを発見するであろう。塩の結晶である。さらにそのまま放置すると 最初小さかった結晶がだんだんと太って大きくなってゆくのに気がつく。塩の結晶が成長しているのである。博物館でみられる水晶や雲母などの大きな結晶もこうした経過をたどって成長して

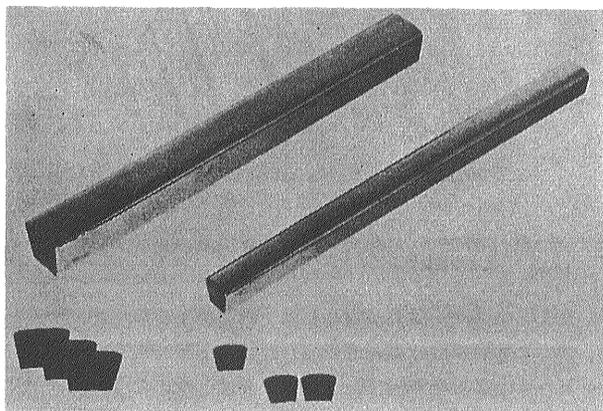


ADP の結晶 (Buckley: Crystal Growth より)



きたわけである。それなら一体 どういうメカニズムで どのようなプロセスをたどって結晶は成長するのであろうか？ その謎をこれから追いかけてみたいと思う。しかし その前にまず なぜ結晶成長の謎を解明しなければならないかを考えてみたい。結晶成長のメカニズムを明らかにすることには 一体どのような意味があるのか？ それは 単なる知的な興味だけにすぎないのか？ それとも それを明らかにしなければならない必然的な理由があるのだろうか？ その研究はあくまでもアカデミックな 基礎的な研究であって われわれの生活とは直接つながりもなく 生活に直接プラスする利用面を全くもっていないものなのだろうか？ などということ少しく考えてみたいと思う。

第2次大戦の勝敗を決したのは 電波探知器などの電波兵器であるといわれている。その電波兵器の核心をなしているものは ADP とか水晶などの結晶であった。これらの良質の結晶を入手あるいは製造することが良い電波兵器をつくる鍵であったわけである。したがって良質な ADP の結晶をつくることに 甚大な努力と経費がつぎこまれたのはいうまでもない。一方水晶もまた天然産のものに良質な結晶が少なく 入手が困難であったため 人工合成が真剣に研究され 成功をみた。戦争最中の これらの人工結晶合成の研究が 結晶成長の機構に関する理論的な研究を飛躍的に向上させたわけであるが その経緯についてはのちほど述べることにしよう。いずれにしても 人工的に良質な結晶をつくろうとすれば その前提として 結晶成長のメカニズムについて じゅうぶんな知識が必要であることはいうまでもない。そうした基礎的な知識が積み上げられていたアメリカやヨーロッパの諸国が 結果的にはよい電波兵器を日本に先んじてつくり したがって第2次大戦に勝利を得たわけである。



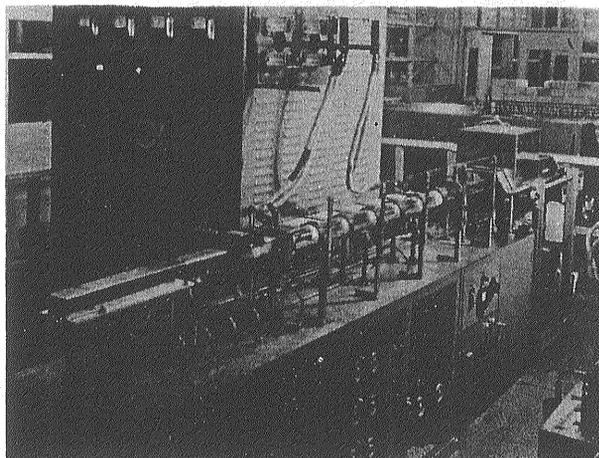
ゲルマニウムのインゴット これを切断してトランジスター ダイオードなどを作るので ロスが多かった (東芝中研提供)

は ゲルマニウムの資源問題などすっかり忘れ去られてしまっているようであるが これからお話することはゲルマニウムを半導体として使えるようにするための精製の方法の発達史の中で 結晶成長に関する知識 原理がどのように役立ったかの実例についてであり 資源問題ではない。ゲルマニウムを半導体として使うためには まずその単結晶をつくらなければならない。鉱山で採掘し精錬したゲルマニウムのメダルは 多結晶体であり そのまま半導体としてつかうわけにはゆかないのである。単結晶をつくるため と同時に不必要な不純物を除去するため ゾーン・メルティング法 (zone melting method) がつかわれる。これは ゲルマニウムのメタルを高周波炉などを使って熔融し 熔融しながら一方向に移動させ 不純物の析出を一方向に押し出してしまう方法である。ところで この種の方法でつくったゲルマニウムの単結晶は ボールあるいは円筒状となる。実際に半導体として電気器具の中でつかうゲルマニウムは顕微鏡下で取りあつかわねばならないほど小さいものである。したがって できあがったゲルマニウムのボールを小片に切断しなければならない(ダイヤモンド鋸などがつかわれる)。このように切断すると ゲルマニウムのロスがはなはだ多くなる。はなはだしい場合には75%もがロスとしてなくなってしまうという。高価なゲルマニウムを取りあつかう側としてはたいへんな損失である。そこで考え出された ゲルマニウム単結晶製造法が ゲルマニウム・リボンの製造法である。のちほど詳しく述べるけれども ゲルマニウムはダイヤモンドと同じ結晶構造をもっている。

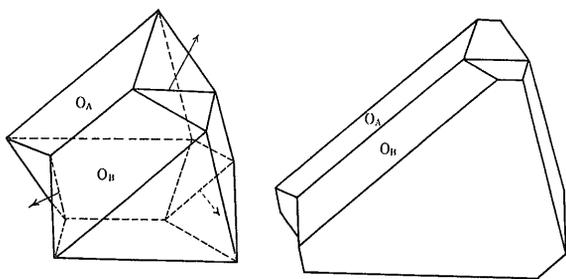
この種の結晶構造をもつ結晶はスピネル式双晶をしやすい。第1図で模式的に示したように 八面体の2つの結晶が八面体面を共通にするような形で 結合したものがスピネル式双晶である。このように結合すると矢印で示したように 3方向に凹入隅ができる。この場所

第2次大戦中のこの種の研究が 現在の半導体時代をきざきあげる基礎をつくった。かつて真空管が主役を占めていた弱電工業において 電子がつつたわる場所を提供していた真空のかわりに 結晶がその役割りをうけもつようになったわけである。結晶といっても どんな種類の結晶でもつかえるわけではない。電子をよく希望する方向に正しく伝えるものでなければならないことはいままでもない。つまり 半導体の結晶であることと同時に適当な不純物を含み適当な完全さをもつ結晶が必要である。そのような結晶は 天然のものでは入手が困難である。鉱石ラジオなどにつかった方鉛鉱や黄鉄鉱の結晶などは その一例であるといえようが 近代的な電子工業の要求をみただけの特性をもっていない。いきおい 希望する特性をもった結晶を人工的に合成することが要請される。近代的な電子工業はこの 希望する特性をもった結晶を人工的に合成することから出発したといっても過言ではあるまい。ここでもまた 結晶成長のメカニズムに関する知識が基本的にも必須なものとなってくる。それだけに 電子工業関係の会社や大学の研究所における 結晶成長あるいは結晶合成の研究に払っている熱意と努力は大きいものがある。その熱意や努力を 一昨年欧米のこの種研究所を訪問した際 特に強く感じたものである。

ところで 半導体といえばゲルマニウムがすぐ思いだされるほど ゲルマニウムは近代電子工業の分野で主役的な役割を果たしてきた。このゲルマニウムは 一昔ほど前 資源的な問題で世間をだいぶ騒がせた。地質調査所でも 石炭中のゲルマニウムとか 接触交代鉱床中に微量に含まれているゲルマニウムなどの資源調査を大々的にくりひろげたことがある。もっとも 現在で



高周波加熱連続帯域精製炉 (東芝中研提供)

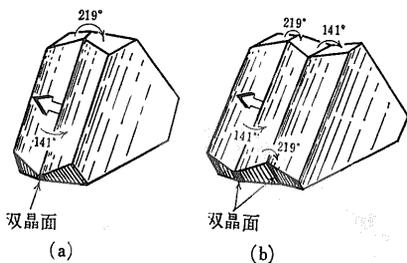


第1図

は いわば吹き寄せにあたる部分で 結晶が成長する過程で 原子が優先的に供給され 安定してとどまる場所である。そのため 凹入隅のある方向に向って結晶の成長が急速に行なわれるであろう。その結果 板状に

※ 双晶とは2個乃至2個以上の結晶が 規則正しい結晶学的方位で対称的に結合したものをいう

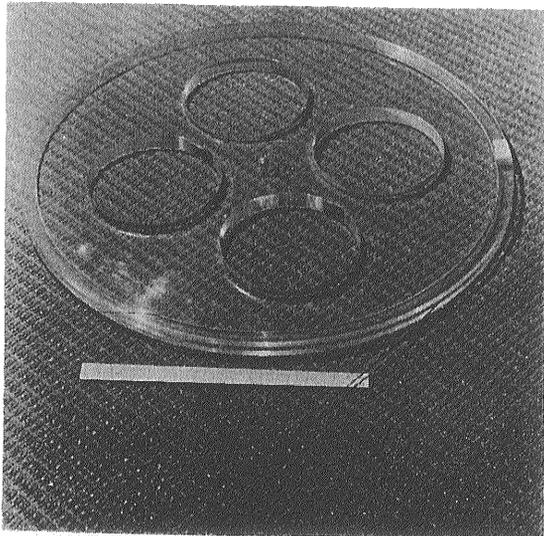
のびた結晶がつくれ また同一条件下で成長した単結晶よりも結晶が大きく成長するだろう。もっともこの図のように2個の結晶だけが結合している場合には 凹入隅のない3方向の成長が遅いので それに規制されてまもなく凹入隅はうめつくされて消失してしまう。したがってこの種の双晶はある大きさまで達すると それ以後は単結晶の場合と同じ成長速度しかもたなくなる。しかし もしもう1つの結晶が 同様な関係で結合すると 第2図に示したように 凹入隅のない方向に規制されることはなくなり 結果として凹入隅効果による急速な成長は物質の供給がある限り無限に継続されるであろう。ゲルマニウム・リボンの製造法はこの原理を利用したものである。まず 3個ないしそれ以上のゲルマニウムの結晶が 上記のような双晶関係にある結晶をつくって これを種子結晶にする。この結晶をゲルマニウムの熔融体につけたうえで 徐々にひきあげると凹入



第2図 左側は2個の双晶 右側はさらにもう3個 したがって3個の結晶が双晶関係にある。

隅のところでも急速な成長が行なわれ 物質の供給がある限り無限に成長が続けられる。こうしてつくられたゲルマニウムの結晶は 細長い薄いリボン状になり 徐々に引き上げながらこのリボンをリールに巻きとってゆくと100mでも200mでも純度の高い細長い結晶をうることができる。この種の結晶の切断は リボンに垂直な方向に少し傷をつけるだけで容易に行なえ かつロスほとんどない。従来のゲルマニウム単結晶ボールよりもはるかにエコノミカルである。ゲルマニウムの結晶製造法のこの改良などは まさに結晶成長の原理そのままを活用した好例の1つだといえよう。

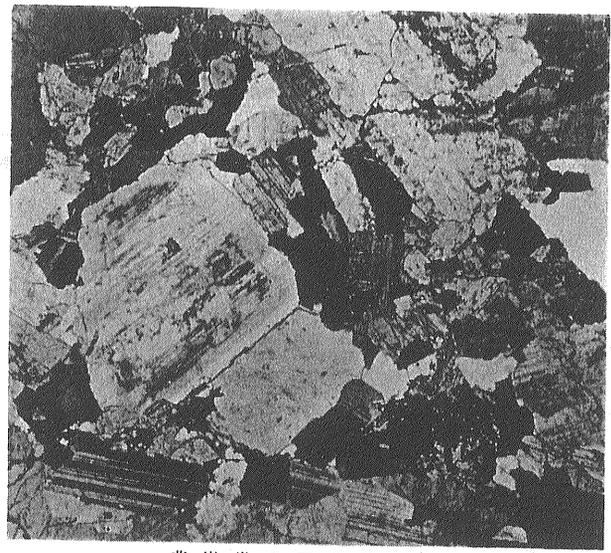
今度は少し話題をかえて薬の世界をのぞいてみよう。アスピリンは解熱剤として古くから愛用されている そのアスピリンも一般の会社で売り出しているものよりもドイツのバイエルのアスピリンが薬効がずっとよいといわれ 長い間医家の信用を博してきた。バイエルのアスピリンは 値段も他の製品よりも倍以上も高い。値段が高いので効くようにも思われるかもしれないが 実際はアスピリンの結晶自身が異なっていることがある人の研究の結果わかってきた。結晶の形が異なり 吸収しやすいようにできているのだそうである。結晶の形もまた 結晶成長の結果であるから 結晶成長に関する知識があれば 結晶の形を意のままにコントロールすることも可能であろう。実際 肥料にする硫酸製造の際とかその他の化学工業の分野でも この種の知識が活用されているそうである。このように 結晶成長の知識は 意外に広く活用されており また活用することによって 品質を向上したり 製品のコントロールを行なうことができよう。それだけに 結晶成長のメカニズムを明らかにすることは 単に知的な興味だけの研究ではなく 私たちの生活をゆたかにする道にも通じる研究だといっても 決していいすぎではあるまい。



リールにまきとったゲルマニウムリボン 双晶を利用してこのように細長い結晶を作ることができる (東芝中研提供)

再び目を転じて われわれに身近な学問である地質学や鉱物学の分野のことを考えてみよう。地殻を構成す

る岩石のほとんどが 結晶のあつまりでつくられている。ある種の岩石は マグマから直接晶出した結晶ばかりで構成され 他の岩石は一たんつくられた結晶が再び 熱や圧力の影響によって別種のものに変成した結晶で構成されている。 鉱床の中には鉱液やガスから結晶化した有用鉱物の結晶が存在し 火山の噴気口には 火山ガスから晶出した各種の結晶がみられる。 われわれの学問がとりあつかうほとんど全ての物質が 何らかの種類の結晶で作りあげられているわけである。 だから それらの岩石や鉱床のでき方を考える際 それらを構成している結晶が どのようなメカニズムでできてきたかを考えてみ それらの基礎の上に立って論旨を進めることが大切であろう。 自然にみられる美しい結晶 規則正しい幾何学的な外形をもった結晶が なぜ どうしてつくられるのか？ この疑問は 人間が結晶の美しさに気づいてからずっと長い間にわたってもたれてきた疑問である。 それへの回答はまだ完全には与えられていない。 第2次大戦後の結晶成長に関する研究の急速な発達によって いくつかの現象に明解な説明が与えられたとはいえ まだ未知なることが余りにも多すぎる。 結晶成長の研究は その緒についたばかりだといっても過言ではあるまい。 溶液やガスから晶出し フリーな空間の中で自由に結晶した結晶についてすらそういう状態である。 ましてマグマから晶出したり 変成作用によってできた岩石を構成する結晶のでき方については 未知なることが余りにも多い。 たとえば 変成岩中の変斑晶はどうしてあのように大きく成長しているのか？ ペグマタイト中の結晶が大きいのはなぜか？ 同じ鉱物でありながら 母岩の種類や産状の違いによって結晶



花崗岩の顕微鏡写真

の形が違うのはなぜだろうか？ 牛来正夫の研究によると 火山岩 深成岩 変成岩によって中に含まれる斜長石の双晶の種類が違うという。 なぜそうなるのか？ 天然の結晶はどの位の時間がかかってできたものなのだろうか？ など 問題は山積している。 これらの問題を解決してゆくためには 結晶がどうしてできるのかということをもまず知らねばならないであろう。

私たちの身近な学問の中にも 結晶の成長と直接にむすびつき 成長の結果であり反映である現象が非常に多いのである。 それにもかかわらず われわれの学問の分野では 今まで結晶成長のメカニズムについて余り注意が払われてこなかった。 個々の鉱物の詳しい記載や



ペグマタイトの晶洞には大きい結晶が晶出している



鉱脈の晶洞にも美しい結晶がみられる

結晶構造の解析には多大の努力が集中されてきたが、結晶がどうしてできたのかという問題には余り関心が払われていなかったようである。とはいえ、全く注意がむけられていなかったのではない。M. J. Buerger や J. D. H. Donnay のようなすぐれた鉱物学結晶学者が結晶成因論や双晶の形成機構について論じているし Horness や Kalb Niggli などの結晶の形の変化が生ずる原因や成長の逆の現象であるエッチング(溶解)現象についてのすぐれた観察がある。最近のフランス学派の研究の主力は結晶の形や双晶形成の問題に注がれており、ソ連邦の鉱物学者たちも結晶成因論に深い関心を払っている。ことに後者の場合 Fersman 以後の伝統によるためか Mineral Ontogeny (鉱物発生学)が鉱物学研究の主役を占めているようで、こういう標題の教科書が出されているし、また国際的協力によって鉱物発生学のシリーズの出版が企画されている。このように結晶成長のメカニズム、したがって結晶の形がなぜ変化するか、双晶がなぜできるかなどの研究は、われわれの学問の分野でも最近の中心的な研究課題の1つになってきているのである。美しい結晶がどうしてできたのかという素朴な疑問から出発したこの問題の研究は少しづつではあるがその謎が解かれだしてきている。それなら結晶成長の謎はどこまで解明されているのか、現在までにわかっている事はらにはなにか? そういったことをこれから系統的に述べてゆくことにしたい。長い期間にわたって連載をつづける予定であるので、多少の変更がでるかもしれないが、だいたい次のような順序で述べてゆくことにする。

まず最初に結晶成長のメカニズムについての研究がたどってきた道のりを主として理論的な面の発展を中心として述べる。ここでは新しい理論がこの分野の研究の飛躍的な発展に、どれほど重要な貢献をなしたか、この理論がどのように実証されたかを歴史的にふりかえってみたいと思う。第2に結晶成長のメカニズムに関する研究方法、特に結晶面の研究方法について述べる。ここでは新しい観察や測定の方法を用いて原子論的なオーダーで観察・測定する研究方法と、この方法の採用によって研究がどのように発展したかを追いかけてみよう。第3に結晶面の表面構造の研究によって現実の結晶の成長メカニズムがどのようなものであるかを明らかにした例を、いくつかの実例を示しながら述べることにする。ここでは結晶成長の最小単位は何か? それと結晶構造の単位との関係は? 結晶成長で果たするらせん転位の役割りは? 結晶面の表面構造が成長条件をいかに鋭敏に反映しているかなどについて論じよう。

この項では、主としてガスおよび溶液からの、それも低い過飽和度下での成長について実証するわけであるが、次の第4では、ガス、溶液、メルトのそれぞれの場合で結晶成長のメカニズムがどのように違うか? を理論と実験の両面から考えてみ、また樹枝状結晶、骸晶状結晶、球晶、液晶、猫のひげ結晶など特殊な条件下での結晶成長のメカニズムについても論じてみることにしたい。第5では結晶成長の逆の現象である溶解あるいはエッチングのメカニズム及び蝕像について述べよう。ここではエッチングが本当に成長の逆の現象であるか? エッチングの際転位はどのような役割を果たすか? などの問題を考えてみることにする。第6以降では結晶成長と関連した種々の現象を結晶成長という立場から考察してみよう。まず第6では渦巻成長層の形と結晶構造との関係をまとめて述べる。結晶面上に結晶成長によってつくられる渦巻成長層の形が、その結晶面の原子配列の特性をどれほど敏感に反映しているかを実例を中心として証明してゆきたい。

ここではまたポリタイプ(Polytype、多形の一種、多形がつくられるためにはPT条件が違っていなければならないが、ポリタイプにはその必要がない)の形成と結晶成長との間にはどのような密接な関係があるかも論じてみたい。第7では結晶の形の問題について考えてみる。同じ種類の結晶が千差万別の形をとる現象を、私たちは晶相変化の現象と呼んでいるが、晶相変化と結晶の成長条件との関係、晶相変化の原因が結晶成長のメカニズムの立場からどのように理解できるかを述べることにする。第8では双晶について考察してみよう。双晶がどうしてできるのか? 双晶形成と結晶の成長条件との関係は? などの問題をここで考えてみることにする。第9では結晶面の表面構造の研究から明らかにされた天然と人工との相違、このことから類推できる天然の結晶の成長条件や成長時間などについてまとめてみたいと考えている。

いずれにしても、この連載を通じて結晶成長及びそれに関連した現象についての現在までにつみ上げられてきた知識を総括してみたいと思う。一般読者を対象としたものとしては、やや専門的にすぎるところまで論じてゆく予定である。ただ記述はできるだけ理解しやすいように配慮するつもりである。最尖端の問題まであるいはせめて問題の所在までは読者に理解していただきたいと願いながらこの連載を書く。読者が飽かずに読んでいただけたらとそれのみを希望しながら……